

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PHOTO-SETTING RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP63017903
Publication date: 1988-01-25
Inventor(s): KANDA KAZUNORI; others: 01.
Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD
Requested Patent: JP63017903
Application Number: JP19860163130 19860710
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F2/44; C08F2/48; G03C1/00
EC Classification:
Equivalents: JP1764591C, JP4058801B

Abstract

PURPOSE: To obtain a resin composition curable by irradiation of light of visible range as well as ultraviolet range and useful as a plate-making material, image-forming material, etc., by dispersing minute resin particles in a specific photo-sensitive liquid resin.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by dispersing minute resin particles having particle diameter of 0.01-6 μ [e.g. internally crosslinked (co)polymer of a monomer having polymerizable ethylenic unsaturated group] in a photosensitive liquid resin such as a photo-polymerizable resin containing a compound giving a polymerization initiator by the irradiation of light of visible range (400-800nm) (e.g. arylthiomethyl benzophenone) or a compound system (e.g. porphine and diaryl iodonium salt, etc.) or a photo-crosslinkable resin having a functional group sensitive to light of visible range. The amount of the resin particles is preferably 0.1-40pts.(wt.) per 100pts. of the above liquid resin.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-17903

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月25日

C 08 F 2/44
2/48
G 03 C 1/00

MCS
MDH
3 1 1

A-2102-4J
A-2102-4J
7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-163130

⑰ 出 願 昭61(1986)7月10日

⑱ 発 明 者 神 田 和 典

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑲ 発 明 者 水 口 隆 三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本ペイント株式会社

大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 400～800nmの可視光領域において光照射によって重合開始剤となる化合物または化合物系を含有する光重合型樹脂、あるいは可視光領域に感光性を有する官能基を持つ光架橋型樹脂等の感光性液状樹脂中に粒子径が0.01ないし5μmの微小樹脂粒子を分散させてなる光硬化性樹脂組成物。

(2) 微小樹脂粒子は内部架橋した重合性エチレン性不飽和基を有する単量体の重合体または共重合体からなる第1項の光硬化性樹脂組成物。

(3) 微小樹脂粒子は、感光性液状樹脂100重量部あたり0.1～40重量部添加される第1項または第2項の光硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明の背景

本発明は、紫外線ばかりでなく、可視光領域においても光照射により硬化し得る光硬化性樹脂組成物に関する。このような組成物はフォトレジスト、インキ、塗料、ワニス、印刷製版材料として、またレーザー光を用いる画像形成材料や銀塩に代わる感光材料として注目されている。

このような光硬化性樹脂組成物は、可視光領域において光照射により重合開始剤となる化合物、または化合物系を含有するのが一つの特徴であり、例えば特開昭60-78442号に提案されている。他方、可視光領域に感光性を有する官能基を組み込んだ光架橋型の樹脂組成物についても提案されている。

一般に光硬化性樹脂組成物は、昇温による溶剤の乾燥やセッティングを必要としないように揮発性溶剤を含まないのが普通であるから、溶剤なしで十分な作業性が得られるような粘度でなければならない。そのため例えば塗料にあっては低膜厚では問題ないものの、厚膜塗装系においてはクレを生じ、1回の塗装で十分な膜厚に厚塗りするこ

とができなかった。厚塗りを可能とするため、タレ性能を改善するシリカ、体質顔料等を配合することも可能であるが、無機微粒子はフィルムの耐候性や外観の低下、物理的性能の低下を招くなどの欠点がある。また無機微粒子は樹脂との屈折率の違いや、粒子分布、元素組成の違いから光の吸収や散乱を生じ、必要箇所へ光が到達しないために生ずる硬化不足や、反対に不必要な部位の硬化を生ずる等の不都合が見られる。

また硬化膜が三次元的に十分な架橋が行われにくい、引張り強度、硬度、密着性、耐摩耗性、耐印刷性らの物理的性能が劣る等の不都合も見られる。

本発明の前述の欠点のない、光硬化樹脂組成物の粘性の制御と物性の改良を課題とする。

本発明の概要

本発明は、可視光領域において光照射によって重合開始剤となる化合物または化合物系を含有する感光性液状樹脂中に、粒子径が0.01ないし6 μ の微小樹脂粒子を分散させてなる光硬化性樹脂

組成物を提供する。

好ましくは、微小樹脂粒子は、内部架橋した重合性エチレン性不飽和基を有する単量体の重合体または共重合体からなり、前記感光性液状樹脂100重量部あたり、0.1～40重量部の割合で使用されるのが好ましい。

本発明により、微小樹脂粒子を光硬化樹脂組成物に含有させることにより、組成物の粘性が降伏値を持つように制御することができる。すなわち組成物の静止時の見掛け粘度が高くなるのでタレが発生しない膜厚限界が大となるが、ずり応力を加えることによって見掛け粘度が低くなるので作業性が損なわれることなく厚膜塗装が可能となる。

前記微小樹脂粒子はそのマトリックス樹脂と化学的、光学的組成が近似しているため、組成物に光学的に透明性を与え、光照射に感応する効率は低下させない。従って部位によって硬化不足となったり、反対に不必要な部位の硬化を生ずることも少ない。さらに硬化後組成物の外観を損なうこともない。

本発明の光硬化樹脂組成物は、微小樹脂粒子を含まない組成物と比較しても引張り強度、硬度、密着性、折曲げ強度、耐摩耗性等の物理的性能が向上する。これは微小樹脂粒子とマトリックス樹脂との間の物理的相互作用により、フィルムに外的応力が加わったとき緩和現象を生ずるからである。

このように本発明によれば、照射光に対して散乱、吸収をおこさず、光学的に透明で濁り、ボケをおこさず、しかもマトリックス樹脂との物理的相互作用による物性の向上を可能とした上、光硬化樹脂組成物のレオロジーコントロールを可能とするものである。

好ましい実施形態

従来微小樹脂粒子の製法としては各種の方法が提案されているが、その一つはエチレン性不飽和単量体を架橋性の共重合単量体と水性媒体中でラスピュン重合または乳化重合させて微小樹脂粒子分散液をつくり、溶媒置換、共沸、遠心分離、乾燥などにより水を除去して微小樹脂粒子を得る

ものであり、他の方法は脂肪族炭化水素等の低S P有機溶媒あるいはエステル、ケトン、アルコール等の内の高S P有機溶媒のようにモノマーは溶かすが重合体は溶解しない非水性有機溶媒中でエチレン性不飽和単量体と架橋性共重合体とを共重合させ、得られる微小樹脂粒子共重合体を分散するNAD法あるいは沈澱析出法と称せられる方法である。

本発明の微小樹脂粒子は、上記いずれの方法で製造してもよい。本発明者らの特開昭58-129066号に記載された陽イオン性基を有する水溶性樹脂を使用する微小樹脂粒子の製造法を用いてもよい。その粒径は混和性、反応性、貯蔵安定性の見地から0.01～6 μ であることが必要である。

エチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ローブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸またはメタアクリル酸のアル

キルエステル中、これと共重合し得るエチレン性不飽和結合を有する他の単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 β -ブチルスチレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルなどがある。これら単量体は二種類以上用いてもよい。

架橋性共重合単量体は、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体および/または相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基含有単量体を含む。

分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体としては、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル、および2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物などがあり、それらの例としては以下のような化合物がある。

エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロペントリアクリレート、トリメチロールプロペントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、

1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロペントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロペントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレートおよびジビニルベンゼン。

また相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基を有する単量体としては例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体と、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が最も代表的なものであるが、相互に反応性の基としてはこれらに限定されるのではなく、例えばアミンとカルボニル、エポキシドとカルボン酸無水物、アミンとカルボン酸塩化物、アルキ

レンイミンとカルボニル、オルガノアルコキシランとカルボキシル、ヒドロキシルとイソシアナト等種々のものが提案されており、本発明はこれらを広く包含するものである。

水性媒体または非水性有機媒体中で製造した微小樹脂粒子は、ろ過、スプレー乾燥、凍結乾燥などの方法で微小樹脂粒子を単離し、そのままもしくはミルなどを用いて適当な粒径に粉砕して用いることもできるし、さらに合成した分散液を溶媒置換により媒体を置換して用いることができる。

一般的にいって得られる粒子の粒径はその重合法によってコントロールするのが望ましい。0.01~0.6 μ の粒子に対しては乳化重合法、NAD法が、0.2~2 μ の粒子に対しては沈澱析出法、1~6 μ の粒子に対しては懸濁重合法が最も適している。また必要により重合のプロセスまたは重合後粒子の混合等の操作により粒径分布を調整することによりレオロジーコントロールが可能となる。その微小樹脂粒子はマトリックス樹脂との関係において、粒子自体のガラス転移点、溶解性パ

ラメーター、屈折率を構成成分によって制御し得る。またその構造において樹脂粒子表面に相互にまたはマトリックス樹脂と反応し得る官能基や不飽和基を配列させることにより樹脂粒子間、樹脂粒子マトリックス樹脂間の相互作用をより高めることができる。さらに樹脂粒子の表面や内部に光硬化時に有効な増感剤やその反応を促進させるプロモーター物質、硬化後において当該組成物が高機械性を発揮させ得るような機械性物質を担持包含させることも当然可能である。

微小樹脂粒子は、組成物のレオロジーコントロールおよび硬化後の物理的性向の向上を図るため、感光性液状樹脂100重量部あたり、0.1~40重量部を占めるのが好ましい。

本発明において使用する感光性液状樹脂は、用途に応じこれら公知の液状樹脂から選択し得る。例えばレジストや製版材料として使用される本発明の樹脂組成物にあっては、光を照射しなかった部分をベースシートから除去し得るよう、水、アルカリ、有機溶剤等によって溶解し得るものが選

択される。

光硬化性樹脂は一般に基本組成として、

(Ⅰ) 光架橋性（または非架橋性）ポリマーまたはオリゴマー

(Ⅱ) 光重合性モノマーまたは低分子量オリゴマー

(Ⅲ) 光重合開始剤（または増感剤）

(Ⅳ) 熱重合禁止剤（または安定剤）

を含み、必要に応じて増感助剤、着色剤等の添加剤を含む。

(Ⅰ)のポリマーまたはオリゴマーとしては、不飽和ポリエステル系樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、スビランアクリレート樹脂、ポリエーテルアクリレート樹脂等が良く知られている。

(Ⅱ)の光重合性モノマーまたは低分子量オリゴマーとしては、上記(Ⅰ)のポリマーの低分子量オリゴマーのほか、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリ

11

ル、(メタ)アクリル酸エステル（(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなど）、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチルなどが知られている。

可視光領域においても光照射により硬化し得る光硬化性樹脂組成物はのうち光重合型は、(Ⅲ)として可視光領域において光照射によって重合開始剤となる化合物または化合物系を含まなければならない。

これらの化合物としては、増感剤単独または増感剤とラジカル発生剤との組合せによるものが多い。これらの例としては、エオシン/アミン、リボフラビン、シアニン色素類、アリールカルボン酸イミド（特開昭47-32819）、エチレン系不飽和によるトリアジン環と共役したトリハロ

12

メチル基を持った化合物（特開昭48-36281）、トリフェニルイミダゾール二量体（特開昭48-38403）、アリールチオメチルベンゾフェノン（特開昭48-67377）、コバルト錯体（特開昭50-10724、同59-10731）、p-ジアルキルアミノアリリデンと共役した不飽和ケトン（特開昭54-155292）、多環性キノンと3級アミン（特開昭52-134692）、ボルフォンまたは金属ボルフォンとジアリールロッドニウム塩（特開昭60-78442）。

メロシアンイン色素、芳香族共役ケトン、アシル基置換クラリンおよびアクリジン誘導体等の増感剤と3-フェニル-5-イソオキサゾリンなどのo-アシルルオキシム、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジンなどのハロゲン化合物、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどのチオール等のラジカル発生剤との組合せ（日本化学会誌1984,(Ⅲ),p.192）等がある。

また光架橋型としては、PVAの側鎖にステリ

13

14

ルキノリウムを導入したもの、p-フェニレンビス(α-シアノブタジエンカルボン酸)を感光基としたもの等は高照度、短時間露光でも良好な感度を示すものとしてあげられる。

これらは感光性液状樹脂へ直接添加してもよく、一部または全部を微小樹脂粒子に担持させて添加することもできる。その添加量は、感光性液状樹脂100重量部あたり、0.01~40重量部である。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて他の開始剤(比較的長波長側に吸収を持つもの)、反応性を有しない樹脂、熱重合阻止剤、可塑剤、顔料粒子、シンナー等を含むことができる。

本発明の光硬化性樹脂組成物に適した光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、高圧キセノン灯、ハロゲンランプ、蛍光灯、He-Ne、He-Cd、Ar等のレーザー光源を用いることができる。

特にArレーザーは488.0と514.5nmに、He-Neレーザーは633nmに、He-Cdレーザーは441.6nmにそれぞれ強い発光エネルギーを

持っており有利に用いることができる。

本発明は、光硬化樹脂の硬化前のレオロジーコントロールを無機系添加剤に代わって微小樹脂粒子によって行うものであり、それによってマトリックス樹脂と光学的、化学的に性質の異なる無機系添加剤の存在による種々の欠点を除去し得る。また硬化したフィルムにおいてはポリマーと微小樹脂粒子の相互作用による効果によってフィルムの物理的性能を大きく向上させることができる。従ってフィルムの硬度和可撓性を共に向上させたい時や、高速露光によって硬化が十分に行われないうち、あるいは版材として特に耐印刷性が要求される時などには有利に用いることができる。

これらの技術の応用は、印刷工業においては凸版、平版、凹版およびスクリーン印刷版の版材あるいは硬化印刷インキとして、色材工業においては塗料、包装材料あるいは接着剤として、電子工業においてはシャドウマスク、プリント配線、IC、LSI等の電子部品のレジスト、ドライフィルムまたは封止剤として、金属表面処理工業、セ

15

ラミックス工業、ガラス工業、精密機械工業、建材工業、自動車工業あるいは造船工業においてはプレートや部品等へのフォトリソグとして、繊維工業においては表面加工剤として、バイオメディカル工業においては酵素固定化剤や虫歯充填剤として、それぞれ光エネルギーを用いる硬化方法によって得られるマテリアルとして適用が可能である。

以下実施例により本発明を詳しく説明するが、これらの実施例は何ら本発明の使用を限定するものではない。実施例中の「部」および「%」は重量基準による。

参考例1

四イオン性基を有する乳化剤の製造

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた2ℓコルベンに、ビスヒドロキシエチルタウリン13.4部、ネオペンチルグリコール13.0部、アゼライン酸23.6部、無水フタル酸18.6部およびキシレン2.7部を仕込み、昇温する。反応により生成する水をキシレ

17

ンと共沸させ除去する。

還流開始より約2時間をかけて温度を190℃にし、カルボン酸相当の酸価が145になるまで攪拌と脱水を継続し、次に140℃でまで冷却する。次いで140℃の温度を保持し、「カーゲルE10」(シュル社製のパーサティック酸グリシジルエステル)31.4部を30分で滴下し、その後2時間攪拌を継続し、反応を終了する。得られるポリエステル樹脂は酸価59、ヒドロシキル価90、Mn1054であった。

参考例2

乳化重合法による粒子の製造方法

攪拌機、冷却器、温度制御装置を備えた1ℓの反応容器に脱イオン水380部、参考例1で得た四性イオン基を有する乳化剤50部およびジメチルエタノールアミン5部を仕込み、攪拌下温度を80℃にしながら溶解し、これにアゾビスシアノ吉草酸2.5部を脱イオン水50部とジメチルエタノールアミン1.6部に溶解した液およびメチルメタクリレート7.5部、エチレングリコールジメタ

18

クリレート75部、スチレン40部、およびn-ブチルアクリレート35部よりなる混合液を90分を要して滴下し、その後さらに90分間攪拌を続けた後、不揮発分38%で平均粒子径が55nmの微小樹脂粒子水分散液が得られた。

かかる分散液を、フリーズドライすることで微小樹脂粒子を粉末状で得ることができた。

実施例1

容器にN,N-ジメチルアクリルアミド30部、5-ビニルピロリドン20部、分子量500のポリエチレングリコールを溶剤として得られるポリエーテルウレタンアクリレート樹脂100部、2,4-ジエチルチオキサントン3部、および参考例2で得られた微小樹脂粒子粉末10部をとり、十分攪拌、混合することで光硬化性樹脂組成物を得た。かかる組成物をガラス板に塗装し、その塗膜厚を調べたところ350μであった。次に同じガラス板に100μとなるように塗装し、400nm以下の短波長をカットするフィルターの下に超高圧水銀灯を5分間照射し硬化させた。得られたフ

ィルムはエンピツ硬度が2Hであった。またテーパー摩耗試験機により摩耗計CS-17を用いた摩耗試験での摩耗減少量は15mm/100回であった。

比較例1

実施例1において微小樹脂粒子粉末を使用しない以外は全く同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。この組成物の塗膜厚は200μであった。また硬化フィルムはエンピツ硬度が2Hであり、摩耗減少量は25mm/100回であった。

実施例2

容器にベンタエリスリトールメタクリレート100部、ビスエビ型エポキシ樹脂を溶剤として得られたエポキシジアクリレート50部、2,4,6-トリリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン2部、メロシアン色素2部、メチルエチルケトン100部および参考例2で得られた微小樹脂粒子粉末15部をとり、十分攪拌して後にアルミ板に2μになるように塗装した。十分乾燥させてから超高圧水銀灯を用い光照射を行うことで硬化樹

19

20

脂膜を得ることができた。次に、先に2μ塗装した組成物にアルゴンレーザーの488nmの波長を光源としてビーム径100μで照射を行いライオンセンシトメリーでその硬化性を評価した。得られたラインはウォッシュアウトによっても溶解することなく素材に密着していた。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 赤岡 油



21